

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>B01J 29/90, 38/12, C07D 301/12, C07B 41/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/55228</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 10. Dezember 1998 (10.12.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/03396 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 5. Juni 1998 (05.06.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 23 949.8      6. Juni 1997 (06.06.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, D-67435 Neustadt (DE). WALCH, Andreas [DE/DE]; Mönchhofstrasse 32, D-69120 Heidelberg (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> ISENBRUCK, Günter; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title: METHOD FOR REGENERATING A ZEOLITIC CATALYST</b> <b>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REGENERIERUNG EINES ZEOLITH-KATALYSATORS</b> <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for regenerating a zeolitic catalyst, comprising the following steps: (I) at least one partially deactivated catalyst is heated to a temperature ranging from 250 to 600 °C in an atmosphere containing less than 2 vol. % oxygen; (II) the catalyst is impinged upon by a gas flow at a temperature ranging from 250 to 800 °C, preferably 350 to 600 °C, said gas flow having an oxygen-delivering substance content or an oxygen content or a mixture of two or more thereof ranging from 0.1 to 4 vol. % and (III) the catalyst is impinged upon by a gas flow at a temperature ranging from 250 to 800 °C, preferably 350 to 600 °C, said gas flow having an oxygen-delivering substance content or an oxygen content or a mixture of two or more thereof ranging from over 4 to 100 vol. %.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Ein Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators umfaßt die folgenden Stufen: (I) Aufheizen eines zumindest teilweise deaktivierten Katalysators auf eine Temperatur im Bereich 250 °C bis 600 °C in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält. (II) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von 0,1 bis 4 Vol.-% aufweist, und (III) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als 4 bis 100 Vol.-% aufweist.</p>		

**BEST AVAILABLE COPY**

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

---

## Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators

---

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators, insbesondere eines Zeolith-Katalysators, der bei der Epoxidation von Olefinen mit einem Hydroperoxid, insbesondere von Propy-  
15 len mit Wasserstoffperoxid eingesetzt wurde. Dabei erfolgt die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen, überwiegend organischen Beläge in einer Inertgasatmosphäre, die genau definierte Mengen an Sauerstoff oder Sauerstoff-liefernden Substanzen enthält.

20 Bei der Durchführung von Umsetzungen in Gegenwart von Katalysatoren, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren, die Mikroporen aufweisen, wie z. B. Titansilicalit mit z.B. MFI-Struktur oder titanhaltigen Zeolithen mit z.B. BEA-Struktur, kann es zur Deaktivierung der Katalysatoren durch insbesondere organische Beläge kommen. Diese organischen Beläge können  
25 durch Calcinieren des Katalysators oder durch Waschen mit Lösungsmitteln zum größten Teil entfernt werden (M.G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, J. Catal., 129 (1991), S. 159 - 167).

Ferner beschreibt die EP-A 0 743 094 die Regenerierung eines Titan-enthal-  
30 tenden Molekularsiebs, das in der Katalyse einer Oxidationsreaktion, wie z. B. der Epoxidation eines Olefins mit Wasserstoffperoxid oder einer anderen aktiven Sauerstoff-Verbindung verwendet wurde. Gemäß dieser Druckschrift erfolgt die dort beschriebene Regenerierung der deaktivierten Katalysatoren

durch Abbrennen mittels Calcinieren der darauf befindlichen organischen Beläge mit molekularem Sauerstoff, wobei eine Calcinierungstemperatur von mehr als 150 °C und weniger als 400 °C verwendet wird.

- 5 Ferner beschreibt die JP-A 0 31 14 536 die Regenerierung eines Ti-Silicalitkatalysators für die Epoxidation durch Abbrennen der Beläge bei Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C oder durch Waschen der Katalysatoren bei Temperaturen, die oberhalb der Temperatur der Epoxidierung liegen. Als Lösungsmittel werden dort Wasser, Alkohole, Ketone, aliphatische und  
10 aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogen-enthaltende Kohlenwasserstoffe, Ester, Nitrile oder Säuren angegeben.

Auch die DE-A 44 25 672 erwähnt die Regenerierung eines für die Epoxidation, insbesondere von Propylen, verwendeten Katalysators durch Ab-  
15 brennen desselben in einer Sauerstoff-enthaltenden Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen.

Die Regenerierungsverfahren gemäß des Standes der Technik besitzen jedoch einige für die Praxis unerwünschte Aspekte, insbesondere sofern Mikroporen  
20 enthaltende Katalysatoren, wie z. B. die bei der Epoxidierung insbesondere verwendeten Titansilicalite regeneriert werden sollen.

Einige der für Epoxidierungen bevorzugt eingesetzten Katalysatoren, wie z. B. ein Titansilicalit mit MFI-Struktur bzw. ein Titansilicalit mit BEA-Struktur besitzen Mikroporen mit Durchmessern im Bereich von ungefähr 0,5 bis  
25 ungefähr 0,6 nm bzw. ungefähr 0,6 bis ungefähr 0,7 nm. In beiden Fällen ist es jedoch unmöglich oligomere oder sogar polymere Nebenprodukte der durch diese Katalysatoren katalysierten Umsetzungen, insbesondere der Epoxidation, allein durch Waschen mit Lösungsmitteln bei höheren Tempera-  
30 turen vollständig zu entfernen.

Das oben Gesagte trifft insbesondere für Mikroporen aufweisende Katalysatoren zu, ist jedoch - in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bzw. den Dimensionen der sich während der Umsetzung bildenden oligomeren oder polymeren Nebenprodukte - auch für Katalysatoren mit Meso- und/oder Makroporen zutreffend.

Will man diese organischen Beläge aber vollständig entfernen, so ist dies nur durch Abbrennen derselben mit Sauerstoff oder mit Sauerstoff-liefernden Substanzen möglich. Die Regenerierung eines hochselektiven Zeolith-Katalysators mit seiner speziellen Struktur durch Abbrennen bei erhöhten Temperaturen ist jedoch schwierig, da eine vollständige oder lokale Überhitzung des Katalysators zu Selektivitätseinbußen als Folge der bei derartigen Überhitzungen auftretenden teilweisen oder in Extremfällen vollständigen Zerstörung der Zeolith-Katalysatoren immanenten Struktur führen kann. Führt man - um eine derartige Überhitzung zu vermeiden - das Abbrennen bei Temperaturen unter 400 °C durch, so ist bei kürzeren Calcinierungszeiten eine vollständige Entfernung der Beläge nicht gegeben. Eine vollständige Entfernung der Beläge durch sehr langes Calcinieren bei Temperaturen unter 400 °C ist jedoch wirtschaftlich uninteressant.

20

Somit liegt eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators bei höheren Temperaturen, mit dem eine vollständige Entfernung der organischen Beläge auch bei kürzeren Calcinierungszeiten gewährleistet ist. Die Calcinierung sollte dabei so kontrolliert ablaufen, daß eine örtliche Überhitzung und damit eine irreversible Schädigung des Katalysators, die zu einem Selektivitätsverlust, zu einer verstärkten Bildung von Nebenprodukten und damit zu einer deutlich schnelleren Deaktivierung des regenerierten Katalysators beim erneuten Einsatz führt, verhindert wird.

30

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators, das die folgenden Stufen (I) und (II) umfaßt:

5

(I) Aufheizen eines zumindest teilweise deaktivierten Katalysators auf eine Temperatur im Bereich 250 °C bis 600 °C in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält, und

10

(II) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von 0,1 bis 4 Vol.-% aufweist.

15

Vorzugsweise umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren eine weitere Stufe (III):

20

(III) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als 4 bis 100 Vol.-% aufweist.

25

Bezüglich der im Rahmen des vorliegenden Verfahrens regenerierten Zeolith-Katalysatoren existieren keine besonderen Beschränkungen.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Aluminosilicate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen, die vorzugsweise kleiner als ungefähr 0,9 nm sind. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W. M. Meier, D. H. Olson und Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 4. Aufl., London 1996.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silicatgitter an Stelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur von MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu Ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder EP-A 405 978. Außer Silicium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie z. B. Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Menge an Fluor enthalten. In dem mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise regenerierten Zeolith-Katalysatoren kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob zur Summe aus Silicium und Titan und/oder Vanadium und/oder Zirkonium, und/oder Chrom und/oder Niob liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa  $960\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen  $\text{TiO}_2$ -Phasen unterscheiden.

Vorzugsweise werden Ti-, V-, Cr-, Nb-, Zr-Zeolithe, weiter bevorzugt Ti-Zeolithe und insbesondere Ti-Zeolithe, wie sie insbesondere zur Epoxidierung von Olefinen eingesetzt werden, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren regeneriert.

5

Dabei sind im einzelnen Ti-, V-, Cr-, Nb- oder Zr-Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL-, CHA-, ERI-, RHO-, GIS-, BOG-, NON-, EMT-, HEU-, KFI-, FAU-, DDR-, MTT-, RUT-,  
10 LTL-, MAZ-, GME-, NES-, OFF-, SGT-, EUO-, MFS-, MCM-22- oder MFI/MEL-Mischstruktur sowie ITQ-4 zu nennen, wobei wiederum die mit MFI-Struktur, BEA-Struktur, MEL-Struktur, ITQ-4 bzw. MFI/MEL-Mischstruktur als besonders bevorzugt anzusehen sind. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben erwähnten Literaturstelle von W. M. Meier et al.  
15 beschrieben.

Als besonders bevorzugte Katalysatoren sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als "TS-1", "TS-2", "TS-3", "TS-48", "TS-12" bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu Zeolith- $\beta$   
20 isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

Weitere im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung regenerierbare Zeolith-Katalysatoren sind u. a. in US-A 5,430,000 und WO 94/29408 beschrieben, deren Inhalt diesbezüglich unter Bezugnahme in die  
25 vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Ferrierit oder 6-Zeolith und des Mordenits zu nennen.



Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr, insbesondere der oben genannten Katalysatoren im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens regeneriert werden.

- 5 Auch bezüglich der Porengrößen bzw. der Porengrößenverteilung der erfindungsgemäß regenerierten Zeolith-Katalysatoren existieren keine besonderen Beschränkungen. So können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Katalysatoren regeneriert werden, die Mikroporen, Mesoporen oder sogar Makroporen, wie z.B. Ti-haltige  $\text{SiO}_2$ -Oxide mit Makroporen aufweisen.
- 10 Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Regenerierung von Mikroporen enthaltenden Katalysatoren einsetzen. Dies umfaßt Katalysatoren, die ausschließlich Mikroporen enthalten, sowie solche, die Mikro- und Mesoporen oder Mikro- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen aufweisen. Der Begriff "*Mikroporen*", wie er im Rahmen
- 15 der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, beschreibt Poren mit einem Durchmesser von 2 nm oder darunter. Der Begriff "*Makroporen*" bezeichnet Poren mit einem Durchmesser von größer ungefähr 50 nm und der Begriff "*Mesoporen*" bezeichnet Poren mit einem Durchmesser von > 2 nm bis ca. 50 nm, jeweils entsprechend der Definition gemäß "Pure Appl. Chem. 45,
- 20 S. 71 ff, insbesondere S. 79 (1976).

Ferner lassen sich mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens folgende Zeolith-Katalysatoren regenerieren:

- 25 Oxidationskatalysatoren mit Zeolith-Struktur, wie sie in der DE-A 196 23 611.8 beschrieben sind, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

Dabei handelt es sich um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilicaten mit Zeolith-Struktur, wobei bzgl. der Zeolith-Struktur auf die vorstehend als bevorzugt angegebenen Strukturen verwiesen wird. Diese Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie durch verfestigende  
5 Formgebungsprozesse geformt worden sind.

Als verfestigende Formgebungsprozesse können im Prinzip alle Methoden zur einer entsprechenden Formung verwendet werden, wie sie bei Katalysatoren allgemein üblich sind. Bevorzugt werden Verfahren, bei denen die Formge-  
10 bung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 5 mm, erfolgt. Werden Bindemittel und/oder Hilfsmittel benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerweise ein Mischungs- oder Knetprozeß vorgeschaltet. Gegebenenfalls erfolgt nach der Extrusion noch ein Calcinierungsschritt. Die  
15 erhaltenen Stränge werden gewünschtenfalls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,5 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Katalysatorformkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit 0,5 mm Mindestpartikeldurchmesser.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der eingesetzte geformte Oxidationskatalysator bis zu 10 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Besonders bevorzugte Bindemittelgehalte sind 0,1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%. Als Bindemittel eignen sich  
25 im Prinzip alle für derartige Zwecke eingesetzte Verbindungen, bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide, des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist Siliciumdioxid, wobei das  $\text{SiO}_2$  als Kieselöl oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungsschritt eingebracht werden kann.  
30 Auch als bindemittel verwendbar sind Oxide des Magnesiums und Berylliums

sowie Tone, z.B. Montmorillonite, Kaoline, Bentonite, Halloysite, Dickite, Nacrite und Anauxite.

Als Hilfsmittel für die verfestigenden Formgebungsprozesse sind beispielsweise Verstrangungshilfsmittel für die Extrusion zu nennen, ein übliches Verstrangungshilfsmittel ist Methylcellulose. Derartige Mittel werden in der Regel in einem nachfolgenden Calcinierungsschritt vollständig verbrannt.

Typischerweise stellt man die genannten Titan- und auch Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer  $\text{SiO}_2$ -Quelle, einer Titan- bzw. Vanadium-Quelle wie Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base ("Schablonen-Verbindung"), z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von basischen Verbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umsetzt, wobei das kristalline Produkt entsteht. Diese wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan bzw. das Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor. Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß; daran kann sich eine Behandlung mit Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Das so hergestellte Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver wird dann im Sinne der vorliegenden Erfindung wie oben beschrieben geformt.

Ferner können Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilicaten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, die ebenfalls dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind, regeneriert werden. Derartige Katalysatoren sind in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

10

Bezüglich der festigenden Formgebungsprozesse, der Bindemittel sowie der Hilfsmittel und der Struktur der Oxidationskatalysatoren trifft das oben bzgl. der DE-A 196 23 611.8 Gesagte zu.

15 Der dort beschriebene Oxidationskatalysator weist einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,01 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadium-Zeolithe, der genannten Edelmetallen auf. Hierbei wird Palladium besonders bevorzugt. Die Edelmetalle können auf den Katalysator in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen, vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsschritt aufgebracht werden.

25 In vielen Fällen ist es jedoch am günstigsten, die Edelmetallkomponenten erst nach dem Formgebungsschritt auf die Katalysatorformkörper zu bringen, besonders dann, wenn eine Hochtemperaturbehandlung des edelmetallhaltigen Katalysators unerwünscht ist. Die Edelmetallkomponenten können insbesondere durch Ionenaustausch, Imprägnierung oder Aufsprühen auf den geformten Katalysator gebracht werden. Das Aufbringen kann mittels organischer

Lösungsmittel, wäßriger ammoniakalischer Lösungen oder überkritischer Phasen wie etwa Kohlendioxid erfolgen.

Durch den Einsatz dieser vorgenannten Methoden können durchaus verschiedenartige edelmetallhaltige Katalysatoren erzeugt werden. So kann durch  
5   Aufsprühen der Edelmetalllösung auf die Katalysatorformteile eine Art Schalenkatalysator erzeugt werden. Die Dicke dieser edelmetallhaltigen Schale läßt sich durch Imprägnieren deutlich vergrößern, während beim Ionenaustausch die Katalysatorpartikel weitgehend gleichmäßig über den Formkörper-  
10   querschnitt mit Edelmetall belegt werden.

Ferner können die folgenden Katalysatoren erfindungsgemäß regeneriert werden:

Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltender Formkörper, der  
15   erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
- (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I)  
20   versetzten Gemischs.

Die Herstellung der oben beschriebenen Formkörper ausgehend von einem porösen oxidischen Material in Pulverform beinhaltet die Bildung einer plastischen Masse, die mindestens ein poröses oxidisches Material, ein  
25   Bindemittel, eine Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, gegebenenfalls eine oder mehrere organische viskositätssteigernde Substanzen und weitere aus dem Stand der Technik bekannte Zusatzstoffe enthält.

Die durch inniges Vermischen, insbesondere Kneten der obigen Komponenten  
30   erhaltene plastische Masse wird vorzugsweise durch Strangpressen oder

Extrudieren verformt und der erhaltene Formkörper wird nachfolgend getrocknet und abschließend calciniert.

Bezüglich der zur Herstellung des Formkörpers verwendbaren porösen oxidischen Materialien existieren keine besonderen Beschränkungen, solange es möglich ist, ausgehend von diesen Materialien einen wie hierin beschriebenen Formkörper herzustellen.

Vorzugsweise ist das poröse oxidische Material ein Zeolith, weiter bevorzugt ein Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- oder Vanadium-haltiger Zeolith und insbesondere ein Titansilicalit.

Bezüglich der Zeolithe, insbesondere deren Struktur und Zusammensetzung wird wiederum auf die vorstehende Diskussion der im Rahmen der Anmeldung diskutierte, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu regenerierenden Zeolithe verwiesen.

Üblicherweise stellt man die genannten Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- und Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer  $\text{SiO}_2$ -Quelle, einer Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen bzw. Vanadium-Quelle, wie z.B. Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid, Zirkoniumalkoholat, Chromoxid, Nioboxid oder Eisenoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base als Templat ("Schablonen-Verbindung"), wie z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von basischen Verbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umsetzt, wobei ein kristallines Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan, bzw. das Zirkonium, Chrom, Niob, Eisen und/oder Vanadium zumindest teilweise innerhalb

des Zeolithgerüsts in wechselndem Anteil mit 4-, 5- oder 6-facher Koordination vor. Zur Verbesserung der katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-,  
5 Eisen-, Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß; daran kann sich eine Behandlung mit Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Das so hergestellte Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, Vanadiumzeolith-Pulver wird dann, wie nachstehend beschrieben, zu einem Formkörper  
10 verarbeitet.

Bevorzugte Zeolithe sind Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob- oder Vanadiumzeolithe, weiter bevorzugt solche mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur BEA-, MOR-TON-,  
15 MTW-, FER-, MFI-, MEL-, CHA-, ERI-, RHO-, GIS-, BOG-, NON-, EMT-, HEU-, KFI-, FAU-, DDR-, MTT-, RUT-, LTL-, MAZ-, GME-, NES-, OFF-, SGT-, EUO-, MFS-, MCM-22- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben angegebenen Literaturstelle von Meier und Olson beschrieben. Denkbar sind weiterhin titanhaltige  
20 Zeolithe mit der Struktur des UTD-1, CIT-1, CIT-5, ZSM-48, MCM-48, ZSM-12, Ferrierit oder  $\beta$ -Zeolith und des Mordenits. Derartige Zeolithe sind unter anderem in der US-A 5,430,000 und der WO 94/29408 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt voll umfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

25

Auch bezüglich der Porenstruktur der erfindungsgemäß zu regenerierenden Formkörper existieren keine besonderen Beschränkungen, d.h. der erfindungsgemäße Formkörper kann Mikroporen, Mesoporen, Makroporen, Mikro- und Mesoporen, Mikro- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen  
30 aufweisen, wobei die Definition der Begriffe "Mesoporen" und "Makroporen"

ebenfalls derjenigen in oben erwähnter Literatur gemäß Pure Appl. Chem. entspricht und Poren mit einem Durchmesser von  $> 2$  nm bis ca. 50 nm bzw.  $>$  ungefähr 50 nm bezeichnet.

5 Ferner kann mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Material auf der Basis eines mesoporösen siliziumhaltigen Oxids sowie eines siliziumhaltigen Xerogels regeneriert werden.

Besonders bevorzugt sind siliziumhaltige mesoporöse Oxide, die noch Ti, V,  
10 Zr, Sn, Cr, Nb oder Fe, insbesondere Ti, V, Zr, Cr, Nb oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, enthalten.

Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für derartige Zwecke bislang eingesetzten Verbindungen. Bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere  
15 Oxide des Siliziums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans verwendet. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist Siliziumdioxid, wobei das  $\text{SiO}_2$  als Kieselzol oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungsschritt eingebracht werden kann. Ferner sind Oxide des Magnesiums und Berylliums sowie Tone, z.B. Montmorillonite, Kaoline,  
20 Bentonite, Halloysite, Dickite, Nacrite und Anauxite als Bindemittel verwendbar.

Vorzugsweise wird als Bindemittel jedoch ein Metallsäureester oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon in Stufe (I) des erfindungsgemäßen  
25 Verfahrens zugesetzt. Als solche sind insbesondere Orthokieselsäureester, Tetraalkoxysilane, Tetraalkoxytitanate, Trialkoxyaluminate, Tetraalkoxyzirkonate oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon zu nennen.

Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch  
30 Tetraalkoxysilane als Bindemittel verwendet. Im einzelnen zu nennen sind



dabei Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan und Tetrabutoxysilan, die analogen Tetraalkoxytitan- und -zirkonium-Verbindungen sowie Trimethoxy-, Triethoxy-, Tripropoxy-, Tributoxyaluminium, wobei Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan besonders bevorzugt sind.

5

Der Formkörper enthält vorzugsweise bis zu ungefähr 80 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 1 bis ungefähr 50 Gew.-% und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 30 Gew.-% Bindemittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers, wobei die Menge an Bindemittel sich aus dem entstehenden Metalloxid ergibt.

10

Der vorzugsweise verwendete Metallsäureester wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß der daraus entstehende Metalloxid-Gehalt im Formkörper ungefähr 1 bis ungefähr 80 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 2 bis ungefähr 50 Gew.-% und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers liegt.

15

Wie sich aus obigem bereits ergibt, können selbstverständlich auch Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Bindemittel eingesetzt werden.

20

Essentiell für die Herstellung dieser Formkörper ist es, daß als Anteigungsmittel eine Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wassers verwendet wird. Dabei beträgt der Alkoholgehalt dieser Mischung im allgemeinen ungefähr 1 bis ungefähr 80 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 5 bis ungefähr 70 Gew.-% und insbesondere ungefähr 10 bis ungefähr 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

25

Vorzugsweise entspricht der verwendete Alkohol der Alkoholkomponente des als Bindemittel vorzugsweise verwendeten Metallsäureesters, wobei es jedoch auch nicht kritisch ist, einen anderen Alkohol zu verwenden.

30

Bezüglich der verwendbaren Alkohole bestehen keinerlei Beschränkungen, sofern sie wassermischbar sind. Es können demnach sowohl Monoalkohole mit 1 bis 4 C-Atomen und wassermischbare mehrwertige Alkohole verwendet werden. Insbesondere werden Methanol, Ethanol, Propanol sowie n-, iso-,  
5 tert.-Butanol, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon verwendet.

Als organische viskositätssteigernde Substanz können ebenfalls alle dafür geeigneten, aus dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden. Vorzugsweise sind dies organische, insbesondere hydrophile Polyme-  
10 re, wie z.B. Cellulose, Stärke, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinyl-alkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyisobuten, Polytetrahydrofuran. Diese Substanzen fördern in erster Linie die Bildung einer plastischen Masse während des Knet-, Verformungs- und Trocknungsschritts durch Verbrücken der Primärpartikel und gewährleisten darüber hinaus die mechanische Stabilität  
15 des Formkörpers beim Verformen und Trocknen. Diese Substanzen werden beim Calcinieren wieder aus dem Formkörper entfernt.

Als weitere Zusatzstoffe können Amine oder aminartige Verbindungen, wie z.B. Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkohole, sowie carbonathaltige Substanzen, wie z.B. Calciumcarbonat, zugesetzt werden. Derartige  
20 weitere Zusatzstoffe sind in EP-A 0 389 041, EP-A 0 200 260 und in WO 95/19222 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

25 Statt basischer Zusatzstoffe ist es auch möglich saure Zusatzstoffe zu verwenden. Diese können unter anderem eine schnellere Reaktion des Metallsäureesters mit dem porösen oxidischen Material bewirken. Bevorzugt sind organische saure Verbindungen, die sich nach dem Verformungsschritt durch Calcinieren herausbrennen lassen. Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren.

Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Zusatzstoffe eingebaut werden.

Die Zugabereihenfolge der Bestandteile der das poröse oxidische Material enthaltenden Masse ist nicht kritisch. Es ist sowohl möglich, zuerst das Bindemittel zuzugeben, anschließend die organische viskositätssteigernde Substanz, ggf. den Zusatzstoff und zum Schluß die Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wassers, als auch die Reihenfolge bezüglich des Bindemittels, der organischen viskositätssteigernden Substanz und der Zusatzstoffe zu vertauschen.

Nach der Zugabe des Bindemittels zum pulverförmigen porösen Oxid, dem gegebenenfalls die organische viskositätssteigernde Substanz bereits zugegeben worden ist, wird die in der Regel noch pulverförmige Masse 10 bis 180 Minuten im Knetter oder Extruder homogenisiert. Dabei wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 10 °C bis zum Siedepunkt des Anteigungsmittel und Normaldruck oder leichtem überatmosphärischem Druck gearbeitet. Danach erfolgt die Zugabe der restlichen Bestandteile, und das so erhaltene Gemisch wird solange geknetet, bis eine verstrangbare oder extrudierfähige, plastische Masse entstanden ist.

Prinzipiell können für die Knetung und die Verformung alle herkömmlichen Knet- und Verformungsvorrichtungen bzw. Verfahren, wie sie zahlreich aus dem Stand der Technik bekannt sind und für die Herstellung von z.B. Katalysator-Formkörpern allgemein verwendet werden.

Dabei sind jedoch Verfahren bevorzugt, bei denen die Verformung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise ungefähr 1 bis ungefähr 10 mm, insbesondere ungefähr 2 bis ungefähr 5 mm, erfolgt. Derartige Extrusionsvorrichtungen

werden beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 2, S. 295 ff., 1972 beschrieben. Neben der Verwendung eines Extruders wird ebenfalls vorzugsweise eine Strangpresse zur Verformung verwendet.

5

Nach Beendigung des Strangpressens oder Extrudierens werden die erhaltenen Formkörper bei im allgemeinen ungefähr 30 °C bis 140 °C (1 bis 20 h, Normaldruck) getrocknet und bei ungefähr 400 °C bis ungefähr 800 °C (3 bis 10 h, Normaldruck) calciniert.

10

Selbstverständlich können die erhaltenen Stränge bzw. Extrudate zerkleinert werden. Sie werden dabei vorzugsweise zu einem Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm zerkleinert.

15

Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Formkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit ungefähr 0,1 mm Mindestpartikeldurchmesser.

20

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können sowohl Katalysatoren in Puiverform, die als Suspension verwendet werden, als auch in einem Festbett gepackte Katalysatoren in Form eines Formkörpers sowie auf Netze, wie z.B. ein Edelstahl, Kanthal oder Packungen kristallisierte Katalysatoren und Schalenkatalysatoren, bestehend aus inertem Kern aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  
25 hochcalciniertem  $\text{TiO}_2$ , Steatit und einer aktiven Katalysatorhülle, die ein Zeolith, vorzugsweise ein Zeolith wie oben definiert, umfaßt, die regeneriert werden.

30

Sofern der Katalysator in Suspensionsformweise verwendet wurde, muß er zunächst durch einen Abtrennschritt, wie z.B. Filtration oder Zentrifugieren

von der Reaktionslösung abgetrennt werden. Der so gewonnene, zumindest teilweise deaktivierte pulverförmige Katalysator kann dann der Regenerierung zugeführt werden. Die während des Regenerierungsverfahrens bei erhöhten Temperaturen durchgeführten Stufen werden bei derartigen pulverförmigen Katalysatoren vorzugsweise in Drehrohröfen durchgeführt. Bei der Regenerierung eines Katalysators, der in Suspensionsfahrweise verwendet wird, ist es besonderes bevorzugt im Rahmen einer Kopplung der Umsetzung in Suspensionsfahrweise und des erfindungsgemäßen Regenerierungsverfahrens kontinuierlich einen Teil des zumindest teilweise deaktivierten Katalysators aus der Umsetzung zu entfernen, extern mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens zu regenerieren und den regenerierten Katalysator wieder in die Umsetzung in Suspensionsfahrweise einzuschleusen.

Neben der Regenerierung von Katalysatoren in Pulverform können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysatoren als Formkörper, beispielsweise solche, die in einem Festbett gepackt sind, regeneriert werden. Bei der Regenerierung eines im Festbett gepackten Katalysators erfolgt die Regenerierung vorzugsweise in der Umsetzungsvorrichtung selbst, wobei der Katalysator dazu weder aus- noch eingebaut werden muß, so daß er keinerlei zusätzlicher mechanischer Belastung unterliegt. Bei der Regenerierung des Katalysators in der Umsetzungsvorrichtung an sich wird zunächst die Umsetzung unterbrochen, gegebenenfalls vorhandenes Umsetzungsgemisch entfernt, die Regenerierung durchgeführt und anschließend die Umsetzung fortgesetzt.

Sowohl bei der Regenerierung von pulverförmigen Katalysatoren als auch bei der Regenerierung von Katalysatoren in verformter Form verläuft die erfindungsgemäße Regenerierung im Wesentlichen identisch.

Gemäß Stufe (I) wird der Katalysator entweder in der Umsetzungsvorrichtung oder in einem externen Ofen in einer Atmosphäre, die weniger als 2

Vol.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Vol.-% und insbesondere weniger als 0,2 Vol.-% Sauerstoff enthält auf eine Temperatur im Bereich von ungefähr 250 °C bis ungefähr 600 °C, vorzugsweise ungefähr 400 °C bis 550 °C und insbesondere ungefähr 450 °C bis 500 °C aufgeheizt. Dabei wird das  
5 Aufheizen gemäß Stufe (I) vorzugsweise mit einer Aufheizrate von ungefähr 0,1 °C/min. bis ungefähr 20 °C/min., vorzugsweise ungefähr 0,3 °C/min. bis ungefähr 15 °C/min. und insbesondere 0,5 °C/min. bis 10 °C/min. durchgeführt.

10 Während dieser Aufheizphase wird der Katalysator bis zu einer Temperatur aufgeheizt, bei der die sich dort befindlichen, meist organischen Beläge zu zersetzen beginnen, während gleichzeitig die Temperatur über den Sauerstoffgehalt geregelt wird und nicht derart ansteigt, daß es zu Schädigungen der Katalysatorstruktur kommt.

15 Nach dem Erreichen des für die Zersetzung der Beläge gewünschten Temperaturbereichs von ungefähr 250 °C bis ungefähr 800 °C, vorzugsweise ungefähr 350 °C bis ungefähr 600 °C und insbesondere ungefähr 400 °C bis ungefähr 600 °C kann - sofern dies erwünscht, oder beim Vorliegen  
20 einer großen Menge an organischen Belägen notwendig ist - der Katalysator gegebenenfalls weitere 1 bis 2 Stunden bei diesen Temperaturen in der oben definierten Atmosphäre belassen werden.

In Stufe (I) der Regenerierung, gegebenenfalls zusammen mit dem Belassen  
25 des Katalysators bei der angegebenen Temperatur, wird der Großteil der Beläge verkocht. Die dabei gebildeten Substanzen, wie z. B. Wasserstoff, Wasser, kohlenstoffhaltige Substanzen werden im Rahmen dieser Stufe vom Katalysator entfernt. Die im Rahmen dieser Stufe betriebene Entfernung der Beläge durch Verkoken vermindert in signifikantem Maße die während des  
30 Abbrennens des Katalysators im Rahmen der Stufen (II) und ggf. (III) des

erfindungsgemäßen Verfahrens durch Beaufschlagen des Katalysators mit einem Gasstrom, der einen höheren Gehalt an Sauerstoff enthält, freiwerdende Energiemenge, so daß bereits durch das langsame Aufheizen gemäß Stufe (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein wesentlicher Schritt zur  
5 Verhinderung einer lokalen Überhitzung des Katalysators erreicht wird.

Gemäß Stufe (II) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Katalysator anschließend bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 250 °C bis ungefähr 800 °C, vorzugsweise ungefähr 350 °C bis ungefähr 600 °C mit  
10 einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von ungefähr 0,1 bis ungefähr 4 Vol.-%, vorzugsweise ungefähr 0,1 bis ungefähr 3 Vol.-%, weiter bevorzugt ungefähr 0,1 bis ungefähr 2 Vol.-% aufweist, beaufschlagt.

15

Dabei ist die zugesetzte Menge an molekularem Sauerstoff oder Sauerstoff-liefernden Substanzen insoweit kritisch, als daß durch die innerhalb dieser Stufe freiwerdende Energiemenge, die durch den Abbrand der verkokten organischen Beläge entsteht, eine Erhöhung der Temperatur des Katalysators  
20 einhergeht, so daß die Temperatur in der Vorrichtung zur Regenerierung den gewünschten Temperaturbereich von ungefähr 250 °C bis ungefähr 800 °C, vorzugsweise ungefähr 350 °C bis ungefähr 600 °C nicht verlassen darf. Vorzugsweise wird die Menge an molekularem Sauerstoff oder Sauerstoff-liefernden Substanzen so gewählt, daß die Temperatur in der Vorrichtung  
25 sich zwischen ungefähr 400 °C und ungefähr 500 °C befindet.

Mit zunehmendem Abbrand der Beläge muß der Gehalt an molekularem Sauerstoff oder Sauerstoff-liefernden Substanzen im Inertgasstrom bis hin zu 100 Vol.-% gesteigert werden, um die zur Regenerierung erforderliche  
30 Temperatur aufrecht zu erhalten, so daß nach Beendigung der Stufe (II) im

Rahmen der Stufe (III) der Katalysator im bereits bezüglich der Stufe (II) definierten Temperaturbereich mit einem Gasstrom beaufschlagt wird, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als  
5 ungefähr 4 bis 100 Vol.-%, vorzugsweise mehr als ungefähr 3 Vol.-% bis ungefähr 20 Vol.-%, weiter bevorzugt ungefähr 2 Vol.-% bis ungefähr 20 Vol.-% aufweist.

Dabei wird in der Regel so vorgegangen, daß bei einem Absinken der  
10 Temperatur im Rahmen der Stufe (II) die Menge an Sauerstoff bzw. Sauerstoff-liefernder Substanz im zugeführten Gasstrom kontinuierlich erhöht wird.

Die Temperatur des Katalysators an sich wird durch entsprechende Steuerung des Sauerstoff-Gehalts bzw. des Gehalts an Sauerstoff-liefernden Substanzen  
15 im Gasstrom bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 250 °C bis ungefähr 800 °C, vorzugsweise ungefähr 350 °C bis ungefähr 600 °C, insbesondere ungefähr 400 °C bis ungefähr 600 °C gehalten.

Sinkt die Temperatur des Abgasstrom am Reaktorausgang trotz steigender  
20 Mengen an molekularem Sauerstoff oder Sauerstoff-liefernden Substanzen im Gasstrom, so ist das Abbrennen der organischen Beiäge beendet. Die Dauer der Behandlung gemäß der Stufe (II) sowie ggf. der Stufe (III) beträgt im allgemeinen jeweils ungefähr 1 bis ungefähr 30, vorzugsweise ungefähr 2 bis ungefähr 20 und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 10 Stunden.

25 Der obige Begriff "Sauerstoff-liefernde Substanzen" umfaßt alle Substanzen, die in der Lage sind, unter den angegebenen Regenerierungsbedingungen Sauerstoff abzugeben oder kohlenstoffhaltige Rückstände zu entfernen. Insbesondere zu nennen sind:



Stickoxide der Formel  $N_xO_y$ , wobei x und y so gewählt werden, daß sich ein neutrales Stickoxid ergibt,  $N_2O$ ,  $N_2O$ -haltiger Abgasstrom aus einer Adipinsäureanlage,  $NO$ ,  $NO_2$ , Ozon oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Bei Verwendung von Kohlendioxid als Sauerstoff-liefernde Substanz werden die Stufen (II) und (III) bei einer Temperatur im Bereich von 500 °C bis 800 °C durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der zumindest teilweise deaktivierte Katalysator vor dem Aufheizen gemäß Stufe (I) mit einem Lösungsmittel gewaschen, um noch anhaftendes Wertprodukt zu entfernen. Dabei wird das Waschen so durchgeführt, daß zwar die jeweils am Katalysator anhaftenden Wertprodukte von diesem entfernt werden können, aber Temperatur und Druck nicht so hoch gewählt werden, daß die meist organischen Beläge ebenfalls entfernt werden. Vorzugsweise wird der Katalysator dabei mit einem geeigneten Lösungsmittel lediglich gespült.

Somit eignen sich für diesen Waschvorgang alle Lösungsmittel, in denen sich das jeweilige Umsetzungsprodukt gut löst. Vorzugsweise werden derartige Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, wie z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methyl-2-propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Allylalkohol oder Ethylenglycol, einem Aldehyd, wie z. B. Acet- oder Propionaldehyd, einem Keton, wie z.B. Aceton, 2-Butanon, 2-Methyl-3-butanon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Methyl-4-pentanon oder Cyclohexanon, einem Ether wie z. B. Diethylether oder THF, einer Säure, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, einem Ester, wie z. B. Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat oder Ethylpropionat, einem Nitril, wie z. B. Acetonitril, einem Kohlenwasserstoff, wie z. B. Propan, 1-Buten, 2-Buten, Benzol, Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1-

Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, 1,1,1,2-Tetrachlorethan, Dibromethan, Allylchlorid oder Chlorbenzol, und, soweit mischbar, Gemische aus zwei oder mehr davon, verwendet.

5 Bevorzugt werden Lösungsmittel, die schon bei der Umsetzung, also z.B. die Epoxidierung von Olefin unter Verwendung des zu regenerierenden Katalysators als Lösungsmittel fungieren, eingesetzt. Als solche sind beispielhaft für die Epoxidierung von Olefinen zu nennen: Wasser, Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methyl-2-propanol, 10 1-Butanol, 2-Butanol, Allylalkohol oder Ethylenglycol, oder Ketone, wie z.B. Aceton, 2-Butanon, 2-Methyl-3-butanon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Methyl-4-pentanon oder Cyclohexanon.

Die benutzte Menge an Lösungsmittel sowie die Dauer des Waschvorgangs sind nicht kritisch, sowohl Menge an Lösungsmittel als auch Dauer des 15 Waschvorgangs sollten jedoch ausreichen, um einen Großteil des am Katalysator haftenden Wertprodukts zu entfernen. Der Waschvorgang kann bei der Temperatur der Umsetzung oder bei verglichen dazu erhöhten Temperaturen erfolgen, wobei die Temperatur jedoch nicht so hoch sein sollte, daß das 20 zum Waschen verwendete Lösungsmittel selbst wieder mit dem zu entfernenden Wertprodukt reagiert. Sofern Temperaturen, die oberhalb der Umsetzungstemperatur liegen, verwendet werden, ist im allgemeinen ein Bereich von 5 °C bis 150 °C oberhalb der Umsetzungstemperatur, insbesondere auch bedingt durch den Siedepunkt der verwendeten Lösungsmittel, aus- 25 reichend. Der Waschvorgang kann falls erforderlich, mehrmals wiederholt werden. Der Waschvorgang kann unter Normaldruck, erhöhtem Druck oder sogar überkritischem Druck erfolgen. Bevorzugt sind Normaldruck und erhöhter Druck. Bei Verwendung von CO<sub>2</sub> als Lösungsmittel ist überkritischer Druck bevorzugt.

Wird ein in Suspensionsfahrweise verwendeter pulverförmiger Katalysator regeneriert, erfolgt das Waschen des abgetrennten Katalysators in einem externen Reaktor. Ist der Katalysator in Form eines Festbetts in einem Reaktor gepackt, so kann das Waschen im Umsetzungsreaktor erfolgen.

5 Dabei wird dieser mit dem darin befindlichen zu regenerierenden Katalysator ein- oder mehrmals mit dem Lösungsmittel gespült, um das restliche Wertprodukt zu gewinnen. Anschließend wird das Lösungsmittel aus dem Reaktor entfernt.

10 Nach der Beendigung des Waschvorgangs wird der Katalysator im allgemeinen getrocknet. Obwohl der Trocknungsvorgang an sich nicht kritisch ist, sollte die Trocknungstemperatur die Siedetemperatur des zum Waschen verwendeten Lösungsmittels nicht zu stark übersteigen, um ein schlagartiges Verdampfen des Lösungsmittels in den Poren, insbesondere - falls vorhanden  
15 - den Mikroporen des Zeolith-Katalysators zu vermeiden, da auch dies zu einer Schädigung desselben führen kann. Bei Regenerierung von pulverförmigen Katalysatoren erfolgt die Trocknung wiederum extern in einer Heizvorrichtung unter Inertgasatmosphäre. Bei Katalysatoren im Festbett wird der im Reaktor befindliche Katalysator bei mäßigen Temperaturen mit einem  
20 Inertgasstrom beaufschlagt. Die Trocknung des Katalysators kann, muß aber nicht bis zur Vollständigkeit durchgeführt werden. Bei pulverförmigen Katalysatoren wird in der Regel so weit getrocknet, bis das Pulver rieselfähig ist. Auch bei Katalysatoren, die in einem Festbett eingebaut sind, ist eine vollständige Trocknung in der Regel nicht nötig.

25

Nach der Regenerierung kann der Katalysator mit basischen und/oder silylierenden Verbindungen zur Entfernung von sauren Zentren behandelt werden. Als derartige Verbindungen eignen sich dort insbesondere verdünnte wäßrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, -carbonaten, -hydroxycarbonaten;  
30 naten; Li-, K-, Na-Acetate und -Phosphate; sowie als silylierende Verbindun-

gen silylierende Ester, wie z.B. Tetraalkoxysilane, Tetraalkoxymonoalkylsilane sowie Hexamethyldisilane.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird  
5 in einer zusätzlichen Stufe (IV) der in Stufe (III) erhaltene regenerierte Katalysator in einem Inertgasstrom abgekühlt. Dieser Inertgasstrom kann bis zu 20 Vol.-%, vorzugsweise ungefähr 0,5 bis ungefähr 20 Vol.-% eines Flüssigkeitsdampfes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Keton, einem Ether, Säure, einem  
10 Ester, einem Nitril, einem Kohlenwasserstoff, wie oben bezüglich des Waschens des Katalysators beschrieben, und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, enthalten. Vorzugsweise werden Wasser, Alkohol, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon als Flüssigkeitsdampf verwendet.

15 Bezüglich der vorzugsweise verwendbaren Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Säuren, Ester, Nitrile oder Kohlenwasserstoffe wird auf die entsprechende Diskussion der im Rahmen des Waschvorgangs im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Lösungsmittel verwiesen.

20 Dabei ist es auch bei dem Abkühlen gemäß Stufe (IV) wichtig, daß langsam abgekühlt wird, da ein zu schnelles Abkühlen ("Abschrecken") die mechanische Festigkeit des Katalysators negativ beeinflussen kann. Ebenso kann die Mechanik des Katalysators durch schnelles Spülen der regenerierten, trockenen Katalysatorformkörper beim Wiederanfahren des Reaktors für die weitere  
25 Umsetzung negativ beeinflußt werden. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, während der Abkühlphase den oben definierten Flüssigkeitsdampf zuzusetzen. Weiter bevorzugt wird dieser jedoch erst unterhalb einer sogenannten Schwellentemperatur zugesetzt, die durch die Siedetemperatur der für den Dampf verwendeten Flüssigkeit definiert wird. Die Schwellentemperatur liegt

dabei in der Regel unterhalb von ungefähr 250 °C, vorzugsweise unterhalb von ungefähr 200 °C und insbesondere unterhalb von ungefähr 150 °C.

Nach dem Abkühlen des Reaktors und des darin befindlichen regenerierten  
5 Katalysators auf die Umsetzungstemperatur wird der Reaktor mit dem  
Umsetzungsgemisch befüllt und die Umsetzung fortgesetzt. Obwohl im  
Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell alle Zeolith-Katalysatoren  
regeneriert werden können und folglich die mit dem erfindungsgemäßen  
Verfahren regenerierten Zeolith-Katalysatoren auch für eine Vielzahl von  
10 Umsetzung wiederverwendet werden können, wird das erfindungsgemäße  
Verfahren vorzugsweise zur Regenerierung von Zeolith-Katalysatoren, die bei  
der Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-  
Doppelbindung, zur Hydroxylierung von aromatischen organischen Verbindun-  
gen oder zur Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Aldehyden und  
15 Säuren, also für Oxidationsreaktionen eingesetzt werden, verwendet.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines mittels,  
des im Rahmen der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Verfahrens  
regenerierten Zeolith-Katalysators zur Epoxidation von organischen Verbin-  
20 dungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung, insbesondere zur Epoxida-  
tion von niederen Olefinen mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen, wie z. B.  
Ethylen, Propylen oder 2-Buten, zur Hydroxylierung von aromatischen  
organischen Verbindungen oder zur Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen,  
Aldehyden und Säuren.

**BEISPIELE**Beispiel 1

5 In einem Vierhalskolben (4 l Inhalt) wurden 910 g Tetraethylorthosilicat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Anschließend versetzte man mit 1600 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkali-  
10 gehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90 °C bis 100 °C wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 900 g) abdestilliert. Man füllte mit 3 l Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

15 Mit einer Heizrate von 3 °C/min wurde der verschlossene Autoklav (Anker-rührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175 °C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110 °C innerhalb von 24  
20 Stunden getrocknet (Auswaage: 298 g).

Anschließend wurde unter Luft bei 550 °C in 5 Stunden das im Zeolithen verbliebene Templat abgebrannt (Calcinierungsverlust: 14 Gew.-%).

25 Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes SiO<sub>2</sub> betrug 97 %. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05 bis 0,25 µm und das Produkt zeigte in IR eine typische Bande bei ca. 960 cm<sup>-1</sup>.

### Beispiel 2

530 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 13,25 g Kieselöl (Ludox AS-40), 26,5 g Walocel (Methylcellulose) und 354 ml Wasser 2 h lang im Knetter verknetet. Die verdichtete Masse wurde dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 110 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert.

100 g der so erhaltenen Formkörper wurden zu Splitt (Partikelgröße 1-2 mm) verarbeitet und als Katalysator in der Epoxidation von Propylen mit Wasserstoffperoxid verwendet.

### Beispiel 3

15

Durch eine Reaktorkaskade von zwei Reaktoren mit je 190 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit je 10 g Katalysator gemäß Beispiel 2, wurden Flüsse von 27,5 g/h Wasserstoffperoxid (20 Gew.-%), 65 g/h Methanol und 13,7 g/h Propen bei 40 °C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck durchgeleitet. Nach Verlassen des zweiten Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Smbay-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden on-line in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

25 Während der gesamten Laufzeit sank der Wasserstoffperoxid-Umsatz von ursprünglich 98 % und erreichte nach 250 h einen Wert von ungefähr 60 %. Die Selektivität von Propylenoxid bzgl. Wasserstoffperoxid betrug über die Laufzeit 95 %.

#### Beispiel 4

Der deaktivierte Katalysator aus Beispiel 3 wurde in ein Quarzglasrohr eingebaut. Der deaktivierte Katalysator wurde daraufhin in einem Röhrenofen bei einer Heizrate von 4 °C/min bei einem Gasstrom aus 20 l Stickstoff pro Stunde auf 500 °C erhitzt. Danach wurden in den nächsten zwei Stunden der Sauerstoffgehalt im Inertgas auf 9 Vol.-% gesteigert und dort gehalten. Anschließend wurde in den nächsten 14 h der Sauerstoffgehalt auf 18 Vol.-% gesteigert und dort gehalten. Danach wurde der regenerierte Katalysator unter Inertgas abgekühlt, ausgebaut und wieder zur Epoxidation verwendet.

#### Beispiel 5

Durch eine Reaktorkaskade von zwei Reaktoren mit je 190 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit je 10 g regeneriertem Katalysator aus Beispiel 4, wurden Flüsse von 27,5 g/h Wasserstoffperoxid (20 Gew.-%), 65 g/h Methanol und 13,7 g/h Propen bei 40 °C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck durchgeleitet. Nach Verlassen des zweiten Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Sambah-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden on-line in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsauszug wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert. Während der gesamten Laufzeit sank der Wasserstoffperoxid-Umsatz von ursprünglich 98 % und erreichte nach 250 h einen Wert von 60 %. Die Selektivität von Propylenoxid bezüglich Wasserstoffperoxid betrug über die Laufzeit 95 %.



### Beispiel 6

Der deaktivierte Katalysator aus Beispiel 5 wurde in ein Quarzglasrohr eingebaut. Der deaktivierte Katalysator wurde daraufhin in einem Röhrenofen bei einer Heizrate von 4 °C/min bei einem Gasstrom aus 20 l Stickstoff/h auf 450 °C erhitzt. Danach wurden in den nächsten zwei Stunden der Sauerstoffgehalt im Inertgas auf 9 Vol.-% gesteigert und dort gehalten. Anschließend wurde in den nächsten 14 h der Sauerstoffgehalt auf 18 Vol.-% gesteigert und dort gehalten. Danach wurde der regenerierte Katalysator unter Inertgas abgekühlt, ausgebaut und wieder zur Epoxidation verwendet.

### Beispiel 7

Durch eine Reaktorkaskade von zwei Reaktoren mit je 190 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit je 10 g regeneriertem Katalysator aus Beispiel 6, wurden Flüsse von 27,5 g/h Wasserstoffperoxid (20 Gew.-%), 65 g/h Methanol und 13,7 g/h Propylen bei 40 °C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck durchgeleitet. Nach Verlassen des zweiten Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Sambah-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden on-line in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert. Während der gesamten Laufzeit sank der Wasserstoffperoxid-Umsatz von ursprünglich 98 % und erreichte nach 250 h einen Wert von ungefähr 60 %. Die Selektivität von Propylenoxid bezüglich Wasserstoffperoxid betrug über die Laufzeit 95 %.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß durch die erfindungsgemäße Regenerierung der deaktivierten Katalysatoren die katalytische Aktivität der Katalysatoren ohne Einbußen wiederhergestellt werden kann.

### Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators, das die folgenden Stufen (I) und (II) umfaßt:

10

(I) Aufheizen eines zumindest teilweise deaktivierten Katalysators auf eine Temperatur im Bereich 250 °C bis 600 °C in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält, und

15

(II) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von 0,1 bis 4 Vol.-% aufweist.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, das zusätzlich die folgende Stufe (III) umfaßt:

25

(III) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als 4 bis 100 Vol.-% aufweist.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Aufheizen gemäß Stufe (I) mit einer Aufheizrate von 0,1 °C/min bis 20 °C/min, vorzugsweise von 0,3 °C/min bis 15 °C/min, und insbesondere von 0,5 °C/min bis 10 °C/min durchgeführt wird.

5

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der zumindest teilweise deaktivierte Katalysator vor dem Aufheizen gemäß Stufe (I) mit einem Lösungsmittel, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Keton, einem Ether, einer Säure, einem Ester, einem Nitril, einem Kohlenwasserstoff sowie einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, gewaschen wird.

10

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das zusätzlich die folgende Stufe (IV) umfaßt:

15

(IV) Abkühlen des in Stufe (III) erhaltenen regenerierten Katalysators in einem Inertgasstrom, der bis zu 20 Vol.-% eines Flüssigkeitsdampfes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Keton, einem Ether, einer Säure, einem Ester, einem Nitril, einem Kohlenwasserstoff sowie einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, enthalten kann.

20

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der zumindest teilweise deaktivierte Katalysator nach dem Aufheizen gemäß Stufe (I) und vor der Beaufschlagung gemäß Stufe (II) bei einer Temperatur von 250 bis 800 °C gehalten wird.

25

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Sauerstoff-liefernde Substanz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus

30

einem Stickoxid der Formel  $N_xO_y$ , wobei x und y so gewählt werden, daß sich ein neutrales Stickoxid ergibt,  $N_2O$ , einem  $N_2O$ -haltigen Abgasstrom aus einer Adipinsäure-Anlage,  $NO$ ,  $NO_2$ , Ozon, einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

5

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Sauerstoff-liefernde Substanz  $CO_2$  ist und die Stufen (II) und (III) bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 800 °C durchgeführt werden.

10

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Zeolith-Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem Titan-, Zirkonium-, Vanadium-, Chrom- oder Niob- enthaltenden Silica-lit, mit MFI-, BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, CHA-, ERI-, RHO-, GIS-, BOG-, NON-, EMT-, HEU-, KFI-, FAU-, DDR-, MTT-,  
15 RUT-, LTL-, MAZ-, GME-, NES-, OFF-, SGT-, EUO-, MFS-, MCM-22-, MEL-Struktur, MFI/MEL-Mischstruktur und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

20

10. Verwendung eines gemäß einem der vorstehenden Ansprüche regenerier-ten Zeolith-Katalysators zur Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung, zur Hydroxylierung von aromatischen organischen Verbindungen oder zur Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Ketonen, Aldehyden und Säuren.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03396

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J29/90 B01J38/12 C07D301/12 C07B41/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 790 075 A (ARCO CHEM TECH) 20 August 1997	1,8-10
A	see column 3, line 50 - column 4, line 45	2-7
A	EP 0 604 689 A (LIGHT OIL UTILIZATION RES ASS) 6 July 1994	1,8,9
	see page 3, line 27 - line 36; claim 4	
A	EP 0 743 094 A (ARCO CHEM TECH) 20 November 1996	1-10
	cited in the application	
	see page 3, line 22 - line 31	
A	DE 44 25 672 A (BASF AG) 25 January 1996	1-10
	cited in the application	
	see line 55 - line 60	
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family.

Date of the actual completion of the international search

12 October 1998

Date of mailing of the international search report

20/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/03396

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 306 (C-0856), 6 August 1991 & JP 03 114536 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 15 May 1991 cited in the application see abstract	1-10
A	----- US 4 447 669 A (HAMON CHRISTIAN ET AL) 8 May 1984 see column 4, line 30 - line 40 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Intern al Application No

PCT/EP 98/03396

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0790075 A	20-08-1997	US 5741749 A	21-04-1998
EP 0604689 A	06-07-1994	AU 656048 B	19-01-1995
		JP 5015784 A	26-01-1993
		US 5306682 A	26-04-1994
		AU 3037792 A	07-07-1994
		DE 69217498 D	27-03-1997
		DE 69217498 T	07-08-1997
EP 0743094 A	20-11-1996	US 5753576 A	19-05-1998
		CA 2176407 A	19-11-1996
		JP 8309200 A	26-11-1996
DE 4425672 A	25-01-1996	AU 694536 B	23-07-1998
		AU 2982295 A	16-02-1996
		CA 2195574 A	01-02-1996
		WO 9602323 A	01-02-1996
		EP 0772491 A	14-05-1997
		JP 10503183 T	24-03-1998
US 4447669 A	08-05-1984	FR 2519335 A	08-07-1983
		EP 0084748 A	03-08-1983
		JP 1759582 C	20-05-1993
		JP 4048499 B	06-08-1992
		JP 58118522 A	14-07-1983



# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03396

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B01J29/90 B01J38/12 C07D301/12 C07B41/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C07D

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 790 075 A (ARCO CHEM TECH) 20. August 1997	1,8-10
A	siehe Spalte 3, Zeile 50 - Spalte 4, Zeile 45	2-7
A	EP 0 604 689 A (LIGHT OIL UTILIZATION RES ASS) 6. Juli 1994 siehe Seite 3, Zeile 27 - Zeile 36; Anspruch 4	1,8,9
A	EP 0 743 094 A (ARCO CHEM TECH) 20. November 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 22 - Zeile 31	1-10
A	DE 44 25 672 A (BASF AG) 25. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Zeile 55 - Zeile 60	1-10
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Oktober 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/10/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Faria, C

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 306 (C-0856), 6. August 1991 & JP 03 114536 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 15. Mai 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ----	1-10
A	US 4 447 669 A (HAMON CHRISTIAN ET AL) 8. Mai 1984 siehe Spalte 4, Zeile 30 - Zeile 40 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03396

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0790075 A	20-08-1997	US 5741749 A	21-04-1998
EP 0604689 A	06-07-1994	AU 656048 B	19-01-1995
		JP 5015784 A	26-01-1993
		US 5306682 A	26-04-1994
		AU 3037792 A	07-07-1994
		DE 69217498 D	27-03-1997
		DE 69217498 T	07-08-1997
EP 0743094 A	20-11-1996	US 5753576 A	19-05-1998
		CA 2176407 A	19-11-1996
		JP 8309200 A	26-11-1996
DE 4425672 A	25-01-1996	AU 694536 B	23-07-1998
		AU 2982295 A	16-02-1996
		CA 2195574 A	01-02-1996
		WO 9602323 A	01-02-1996
		EP 0772491 A	14-05-1997
		JP 10503183 T	24-03-1998
US 4447669 A	08-05-1984	FR 2519335 A	08-07-1983
		EP 0084748 A	03-08-1983
		JP 1759582 C	20-05-1993
		JP 4048499 B	06-08-1992
		JP 58118522 A	14-07-1983

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**